UEBER

METANITROPARAAMIDOPHENOL UND PARANITROORTHOAMIDOPHENOL

UND EINIGE DERIVATE DER

β-NAPHTYLAMINSULFOSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

WILHELM SPEYER

AUS FRANKFURT A. M.

FRANKFURT A. M.

DRUCK VON R. MORGENSTERN.

1890.

UEBER

METANITROPARAAMIDOPHENOL UND PARANITROORTHOAMIDOPHENOL

UND EINIGE DERIVATE DER

β-NAPHTYLAMINSULFOSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

WILHELM SPEYER

AUS FRANKFURT A. M.

FRANKFURT A. M.

DRUCK VON R. MORGENSTERN.

1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0112

Seinen

lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

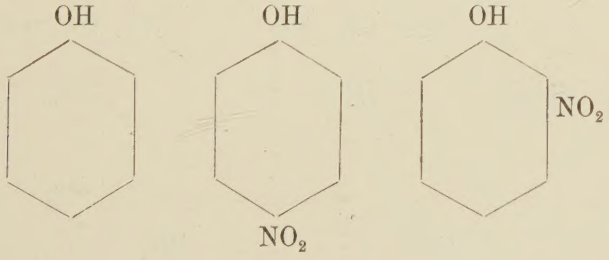
vom

Verfasser.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard, für sein reges Interesse an der Arbeit, und Herrn Professor Nietzki, für die Anregung und den bewährten Rath, den er mir während meines Studiums stets zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

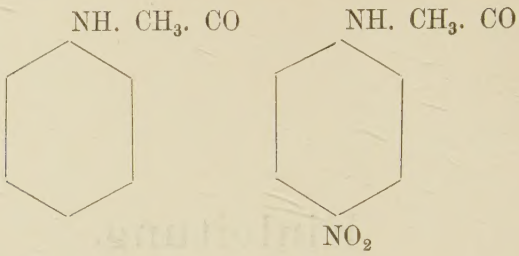
Einleitung.

Die Einführung von Nitrogruppen in den Benzolkern hat bei Biderivaten gewisse Substitutionsregelmässigkeiten bekannt werden lassen und besonders sind viele dieser wichtigen Grundsätze bei der Einführung von Nitrogruppen in einen schon theilweise substituirten Benzolkern an den Tag getreten. So entstand die Regel, dass die Nitrogruppe in einem hydroxylirten Benzol und Homologen stets in die Para- oder Orthostellung zur betreffenden Hydroxylgruppe tritt, und genau dieselben Regelmässigkeiten finden sich wieder beim Nitriren von acetylirten Aminen der aromatischen Reihe. Ist in den vorgenannten Verbindungen die Parastellung zur betreffenden Gruppe (Amido- oder Hydroxylgruppe) durch eine andere Gruppe ersetzt, so nimmt die eintretende Nitrogruppe gewöhnlich die Orthostellung zu einer dieser Gruppen ein. —

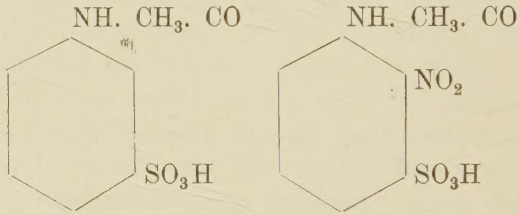


Das Phenol gibt beim directen Nitriren ungefähr in gleichem Verhältniss Ortho- und Paranitrophenol, während

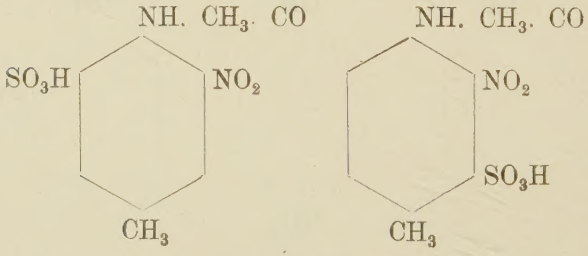
das Acetanilid nur p-Nitroacetanilid liefert. Nitrirt man



ein acetylirtes Anilin, in welchem die Parastellung z. B. durch eine Sulfogruppe ersetzt ist, so geht die eintretende Nitrogruppe in Orthostellung zur acetylirten Amidogruppe, wie oben veranschaulicht.



Bei der Orthotoluidin-p-Sulfosäure und Paratoluidin-o-Sulfosäure tritt die Nitrogruppe gleichfalls in Orthostellung zur acetylirten Amidogruppe, welche Arbeiten genauer von R. Nietzki und B. Pollini ausgeführt wurden. B. B. XXIII.

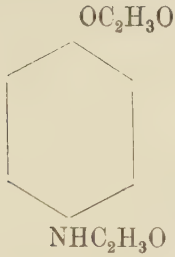


In Substanzen, bei welchen gleichzeitig eine Amidogruppe und eine Hydroxylgruppe im Benzolkern sich befinden, kann man mit Bestimmtheit nicht behaupten, in welche

Stelle eine eintretende Nitrogruppe geht, und nach welcher im Benzolkern sich befindlichen Hydroxyl- oder Amidogruppe sie sich richtet.

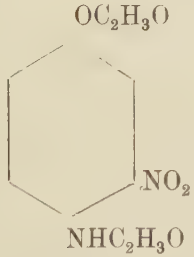
Meine vorliegende Arbeit über Nitrirung von p-Amido und o-Amidophenol zeigt nun, dass eine eintretende Nitrogruppe sowohl von der Amidogruppe als auch von der Hydroxylgruppe beeinflusst werden kann. Ich stand gerade am Schlusse derselben, als eine Dissertation von Hermann Hähle erschien, in welcher der über die Nitrirung des acetylirten p-Amidophenol behandelte Theil meiner Arbeit fast vollständig zur Veröffentlichung kam. Dieser Theil der Arbeit war von mir jedoch zuerst in Angriff genommen worden und führte ich darin nur die Bestätigung der Stellung der eingetretenen Nitrogruppe durch die hinten beschriebenen Reactionen aus. Die gefundenen Resultate des Herrn Hähle in Bezug der Stellung der Nitrogruppe lagen demnach schon längere Zeit in meinen Händen und finden dieselben durch meine vorliegende Arbeit eine weitere Stütze.

Diacetyl-p-Amidophenol.



100 gr. p-Amidophenolchlorür wurden zum Zwecke eines Nitrirungsversuches mit 140 gr. Essigsäureanhydrid (etwas mehr als die berechnete Menge, um zwei Acetylgruppen einzuführen) und 60 gr. entwässertem essigsaurem Natron am Rückflusskühler einige Zeit auf freier Flamme erhitzt, hierauf wurde das Reactionsgemisch in einen halben Liter Wasser eingegossen, worauf das Diacetylderivat in grossen Blättern abgeschieden wurde. Dieses Produkt wurde bei 100° C. getrocknet und zu den weiteren Versuchen benutzt.

Diacetyl-m-Nitro-p-Amidophenol.



Das Diacetyl-p-Amidophenol wurde mit etwa der dreifachen Menge Eisessig angeschlemmt und dann ein Ueberschuss von rauchender Salpetersäure zugegeben. Die

Reaction trat erst nach dem Erwärmen ein und nahm so rapid zu, dass sie durch Eingiessen von Wasser sofort gemildert werden musste, worauf sich ein in schönen, gelben Nadeln crystallisirter Nitrokörper ausschied. Dieser wurde aus Alcohol umcrystallisirt. Er crystallisirte in feinen, hellgelben, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 146—147° C. Die Analyse bestätigte, dass eine Nitrogruppe in den Diacetylkörper eingetreten war. Wie spätere Derivate des Körpers beweisen, ist die Nitrogruppe in Meta-Stellung zur Hydroxylgruppe getreten.

$$C_6H_3\begin{cases} OCO\ CH_3 \\ NH\ CO\ CH_3 \\ NO_2 \end{cases} = C_{10}\ H_{10}\ N_2O_5$$

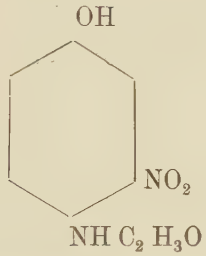
0,1855 gr. Subst. lieferten 0,3446 gr. CO_2 = 50,66 % C.
und 0,0818 gr. H_2O = 4,85 % H.

0,1639 gr. Subst. lieferten 17 cc. N bei 16° C.
und 744 mm. = 11,98 % N.

$C_{10}\ H_{10}\ N_2\ O_5$

verlangt:	gefunden:
C 50,42 %	50,66 %
H 4, 2 %	4,85 %
N 11,76 %	12,04 %

Monacetyl-m-Nitro-p-Amidophenol.



Durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge bei einer Temperatur von 40—50 ° C. liess sich glatt die Acetylgruppe, die das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ersetzte, abspalten. Hierauf wurde die Lauge mit verdünnter Essigsäure abgesättigt; es schied sich sofort ein hellgelber Körper, der aus Alcohol und Wasser umcrystallisirbar ist, aus. Er crystallisirt aus Wasser in goldgelben Blättern, aus Alcohol ebenfalls in grossen, etwas dunkler gefärbten Blättern vom Schmelzpunkt 168 ° C. Die Analyse ergab, dass die eine Acetylgruppe abgespalten war und der Körper als Monacetyl-m-Nitro-p-Amidophenol zu bezeichnen ist.

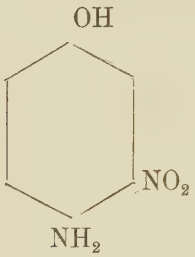
$C_8 N_2 O_4 H_7$.

0,2040 gr. Subst. ergaben 0,3654 gr. CO_2 = 48,80 % C.
und 0,0754 gr. H_2O = 4,10 % H.

0,2340 gr. Subst. lieferten 29,8 cc. N bei 20 ° C.
und 735 mm. = 14,41 % N

berechnet:	gefunden:
C = 49,23 %	48,80 %
H = 3,58 %	4,10 %
N = 14,29 %	14,41 %

m-Nitro-p-Amidophenol.



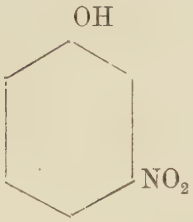
Das Diacetyl-m-Nitro-p-Amidophenol spaltet beim Behandeln mit gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser unter Erwärmen bis zum Siedepunkt beide Acetylgruppen ab und geht in das m-Nitro-p-Amidophenol über. Die schwefelsaure Lösung wurde in Wasser gegossen und mit Alkali fast zur Neutralität abgestumpft. Das m-Nitro-p-Amidophenol schied sich hierauf in dunkelroten, dicken Crystallen aus, die aus Wasser in grossen, breiten Nadeln mit grünem Flächenschimmer auscrystallisiren; Schmelzpunkt 148° C.

0,1942 gr. Subst. lieferten 0,3326 gr. CO_2 = 46,71 % C. und 0,0760 gr. H_2O = 4,34 % H.

0,1982 gr. Subst. ergaben 31,8 cc. N bei 15° C. und 734 mm.

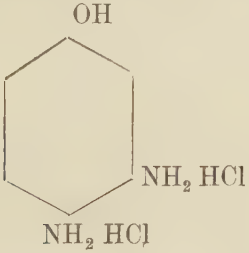
berechnet:	gefunden:
C = 46,76 %	46,71 %
H = 3, 9 %	4,34 %
N = 18,18 %	18,47 %

m-Nitrophenol.



In schwefelsaurer Lösung lässt sich das m-Nitro-p-Amidophenol mit salpetrigsaurem Natron in seine Diazo-Verbindung, die jedoch sehr löslich ist, überführen. Durch Zusatz von viel Alcohol, Kochen und Abdampfen des letzteren wurde dieselbe verkocht. Der nicht allzuweit eingedampfte Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade noch der Rest des Alcohols abgedunstet. Die erkaltete Lösung wurde alsdann mit Aether ausgezogen und durch Verdunsten des Aethers das m-Nitrophenol gewonnen. — Zum Reinigen wurde zuerst das Kalisalz desselben dargestellt und daraus durch Salzsäure das reine Nitrophenol ausgefällt, welches mit dem bekannten m-Nitrophenol identisch war.

m-p-Diamidophenol.



Zur weiteren Bestätigung, dass die Nitrogruppe in Meta-Stellung getreten war, wurde das m-Nitro-p-Amidophenol mit Zinkchlorür, Zinn und Salzsäure reducirt. Aus dieser Lösung schied sich mit Salzsäure das Zinndoppeltsalz aus. Das Zinndoppeltsalz ward in verdünnter Salzsäure

gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Das Filtrat, rasch eingedampft und zur concentrirten Lösung concentrirte Salzsäure zugegeben, schied das Diamin in weissen Nadeln, welche sich durch Oxydation etwas bläulich färben, als salzsaures Salz aus.

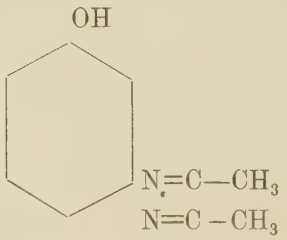
Die Analyse ergab:

I. 0,1645 gr. Subst. ergaben 0,2275 gr. CO_2 = 37,73 % C. und 0,0724 gr. H_2O = 4,89 % H.

II. 0,2496 gr. Subst. lieferten 31,2 cc. N bei 15 ° C. und 744 mm.

berechnet:	gefunden:
C = 37, 5 %	37,73 %
H = 4,69 %	4,89 %
N = 14,21 %	14,55 %

Auf dieses salzsaure Diamin reagirten die bekannten Diketone

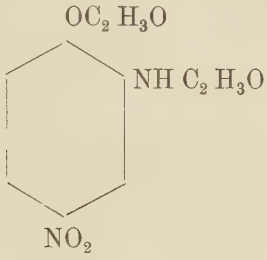


unter Azin- oder Chinoxalin-Bildung. Dasjenige mit Diacetyl crystallisirt besonders schön aus Wasser in langen, weissen Nadeln, deren Analyse die Bestätigung des Chinoxalins lieferte. Schmelzpunkt 143 ° C. Hiermit war der beste Beweis für die Constitution des Nitroamidophenols erbracht. Nach diesen Reactionen muss die Nitrogruppe in Ortho-Stellung zur Amidogruppe stehen, da in dem Diamin die beiden Amidogruppen ebenfalls in Ortho-Stellung zu einander sich befinden.

0,1158 gr. Subst. ergaben bei 16 ° C. und 747 mm. 16,2 cc. N = 16,19 %.

berechnet:	gefunden:
N = 16,09 %	16,19 %

Mononitrodiacetyl-o-Amidophenol.



Das Diacetyl-Produkt des Ortho-Amidophenols wurde auf ganz analoge Weise mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron wie dasjenige des p-Amidophenols hergestellt. Dasselbe crystallisirte aus der wässerigen Lösung mit sehr langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 187 ° C. Das reine Product wurde, da es sich in Essig-Lösung kaum nitriren liess, mit roter rauchender Salpetersäure übergossen und auf der Flamme bis zu dem Punkt, bei welchem die Reaction begann, erwärmt. Es entwickelten sich unter starkem Aufschäumen dicke rote Dämpfe. Nachdem die Reaction einige Secunden gewährt, wurde durch schnellen Wasserzusatz ein weisser Körper ausgeschieden, der durch öfteres Umcrystallisiren aus Alcohol in schneeweissen, langen, verfilzten Nadeln erhalten wurde. Die Analyse stimmte auf das Diacetylmononitro-o-Amidophenol, welches einen Schmelzpunkt von 188 ° C. besitzt. Aus der salpetersauren Lösung schied sich nach etwa 24stündigem Stehen noch ein gelber Körper aus, welchen ich erst nachher weiter behandelte, da er sich bei dieser Reaction ungefähr im gleichen Verhältnisse zu dem weissen Nitrokörper bildete.

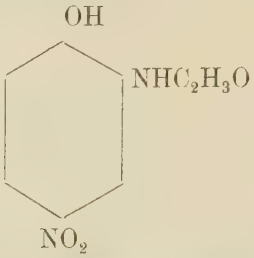
I. 0,1740 gr. Subst. lieferten 0,3201 gr. CO_2 = 50,17 % C.
und 0,0770 gr. H_2O = 4,91 % H.

II. 0,2145 gr. Subst. ergaben 23 cc. N bei 22 ° C.
und 739 mm. = 12,13 % N.

	berechnet:	gefunden:
C	= 50,42 %	50,17 %
H	= 4,2 %	4,91 %
N	= 11,76 %	12,13 %

Monacetylnitro-o-Amidophenol.

Durch Behandeln mit



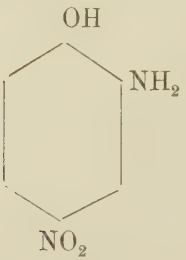
verdünnter Kalilauge und nachheriges Ausfällen mit Essigsäure liess sich in derselben Weise, wie bei m-Nitrodiacetyl-p-Amidophenol die Acetylgruppe der Hydroxylgruppe abspalten. Der Körper wurde aus Alcohol als hellgelbes Crystallpulver erhalten, dessen Analyse ein Nitromonacetyl-o-Amidophenol bestätigte. Schmelzpunkt: 200 °.

I. 0,2140 gr. Subst. ergaben 0,3880 gr. CO_2 = 49,43 % C.
und 0,0754 gr. H_2O = 3,96 % H.

II. 0,1915 gr. Subst. lieferten bei 12 ° C. und 722 mm. 24,6 cc. N = 14,68 % N.

	berechnet:	gefunden:
C	= 49,23 %	49,43 %
H	= 3,58 %	3,96 %
N	= 14,29 %	14,68 %

Nitro-o-Amidophenol.



Beide Acetylgruppen des Diacetylnitro-o-Amidophenols lassen sich durch Verseifen mit gleichen Theilen Schwefel-

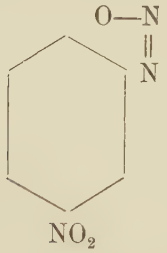
säure und Wasser leicht abspalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt nach Zusatz mit Alkali ein in gelben Nadeln crystallisirender Körper aus, der aus Wasser in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 198 ° C. erhalten wird.

I. 0,2294 gr. Subst. lieferten 0,3930 gr. CO_2 = 46,72 % C. und 0,0846 gr. H_2O = 4,10 % H.

II. 0,2640 gr. Subst. ergaben bei 20 ° C. und 740,5 mm. 43 cc. N = 18,57 % N.

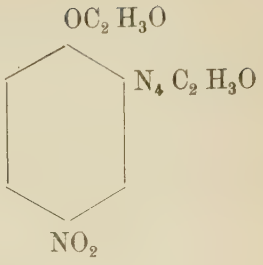
berechnet:	gefunden:
C = 46,76 %	46,72 %
H = 3,9 %	4,10 %
N = 18,18 %	18,57 %

Nitro-o-diazophenol.

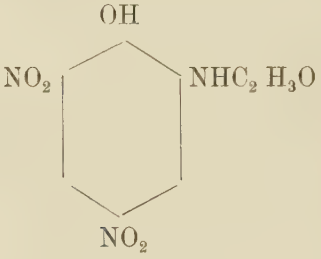


Die Diazotirung des Nitro-o-Amidophenols in saurer Lösung mit Natriumnitrit vollzieht sich sehr leicht. Arbeitet man in zu saurer Lösung, so bleibt die Diazo-Verbindung vollkommen gelöst. Bei Anwendung von verdünnter Salzsäure fällt beim Diazotiren der Diazokörper in hellroten, schönen Nadeln aus, die in kleinen Portionen sich aus ganz verdünnten Säuren umcrystallisiren lassen. Eine Analyse wurde wegen der Explosivität der Verbindung nicht gemacht. Durch Verkochen mit Alcohol lässt sich auch dieselbe in das Nitrophenol überführen, das durch Umcrystallisiren aus Wasser und mit dem Schmelzpunkt 114 ° C. als p-Nitrophenol erkannt

wurde. Hiernach besitzt der weisse Diacetylnitro-Körper die nebenstehende Constitution.



Monacetyldinitro-o-Amidophenol.



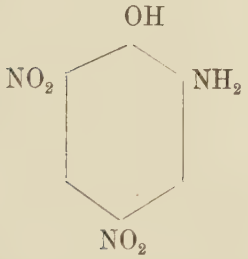
Der beim Nitriren des Diacetyl-o-Amidophenols nach 24stündigem Stehen ausgeschiedene gelbe Nitrokörper wurde ebenfalls einer weiteren Untersuchung unterworfen und die Analyse ergab Zahlen, welche auf ein Monacetylderivat eines Dinitro-o-Amidophenols stimmten. Die Abspaltung der einen Acetylgruppe lässt sich sehr leicht erklären, wenn man bedenkt, dass der Körper sich erst nach längerem Stehen bildet. Es hatte sich während dem Nitriren ein Dinitrodiacetylkörper gebildet, welcher in Lösung mit der verdünnten Säure theilweise verseift wurde und zwar ist am wahrscheinlichsten die Acetylgruppe der Hydroxylgruppe angegriffen worden, da die in den Amidogruppen befindlichen im allgemeinen durch verdünnte Säure nur schwierig abgespalten werden. Der Körper besitzt den Schmelzpunkt 204.0 C. Die durch Umcrystallisiren aus Alcohol erhaltenen Präparate stellen lange, hellgelbe Nadeln dar.

I. 0,1624 gr. Subst. lieferten 0,2374 gr. CO_2 = 39,86 % C.
und 0,0495 gr. H_2O = 3,38 % H.

II. 0,1856 gr. Subst. ergaben bei 14 ° C. und 757 mm.
27,7 cc. N = 17,76 % N.

berechnet:	gefunden:
C = 39,83 %	39,86 %
H = 2,90 %	3,38 %
N = 17,42 %	17,76 %

Pikraminsäure.

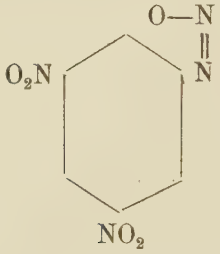


Wird das erhaltene Monacetyldinitro-o-Amidophenol mit gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser zum kochen erhitzt, so spaltet sich die Acetylgruppe ab und es scheidet sich schon durch Verdünnen mit Wasser, besser jedoch durch Abstumpfen der Säure mit Alkali ein roter Körper ab, welcher durch Umcrystallisiren aus Alcohol in schönen, roten Nadeln gewonnen wurde. Dieser Körper erwies durch den Schmelzpunkt von 167 °—168 ° C. sowie durch sonstige Eigenschaften und Anlayse sich als die schon bekannte Pikraminsäure

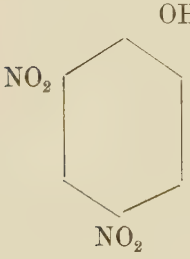
0,2118 gr. Subst. ergaben bei 14 ° C. und 758,5 mm.
37,8 cc. N = 21,28 % N.

berechnet:	gefunden:
N = 21,11 %	21,28 %

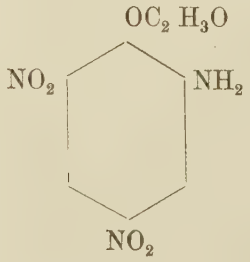
Zum ferneren Beweis der Stellung der beiden Nitrogruppen in diesem Dinitroamidophenol versuchte ich die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Zu diesem Behufe stellte ich durch Auflösen der Substanz in Salzsäure und Zusatz von Natriumnitrit die Diazo-Verbindung her, welche in reinem Zustand ohne irgend welche Zersetzung in prächtig gelben, breiten Nadeln aus Wasser crystallisirt.



Dieselbe wurde längere Zeit mit der nöthigen Menge Alcohol gekocht und dann der letztere abgedunstet. Hierauf schied sich ein gelbbrauner Körper aus, welcher aus Wasser in gelbbraunen Blättchen crystallisirte und den Schmelzpunkt des schon bekannten 1 : 2 : 4 (O_4 NO_2 NO_2) Dinitrophenols besass. Dem Nitroamidokörper kommt demnach ebenfalls in Bezug der beiden Nitrogruppen dieselbe Stellung zu und ist somit, wie schon seine Eigenschaften selbst bezeugen, keines Zweifels Pikraminsäure.

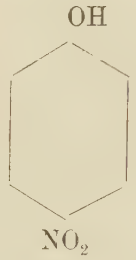


In Liebig's Annalen der Chemie veröffentlichte 1887 H. Schiff ein Monacetylderivat der Pikraminsäure, welches er aus der Furopikraminsäure mit Essigsäureanhydrid erhielt, ebenfalls soll letztere Verbindung, welcher er die



Constitution zuschreibt,

durch Behandeln von Pikraminsäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad und Zusatz von Wasser in kleinen, farblosen Prismen crystallisirt entstehen. Dieselben sollen den Schmelzpunkt 193 ° C. besitzen, während das von mir beschriebene bei 204 ° C. schmilzt. Auf diese Veröffentlichung hin suchte ich die Reactionen der Pikraminsäure mit Essigsäureanhydrid nochmals genauer zu studiren. Ich erhielt nach dem von Schiff angegebenen Verfahren aus der Pikraminsäure nicht ein weisses Monacetylderivat, sondern das von mir beschriebene, aus Alcohol in hellgelben Nadeln crystallisirende Monacetylderivat, welches ich mit dem durch Nitrirung von Diacetyl - o - Amidophenol erhaltenen vollkommen identisch fand. Dasselbe lässt sich auch durch mehrmaliges Kochen mit Thierkohle seiner gelben Farbe nicht berauben, sondern crystallisirt nach wie vor in gelben Nadeln. Es wäre also dieses Monacetylderivat vollkommen verschieden von dem von Schiff auf demselben Weg erhaltenen. Meine Stickstoffbestimmung und Kohlenstoffbestimmung erweist, dass hier ein Monacetylderivat vorliegt, welchem ich diese



Constitution zuschrieb.

Die Constitution suchte ich durch die Darstellung einer Diazoverbindung zu beweisen.

Ich löste die Monacetylverbindung in Alcohol, versetzte mit Salzsäure, und gab salpetrigsaures Natron zu: kochte mit Alcohol und liess erkalten. Hierauf crystallisirte der Monacetylkörper vollkommen unzersetzt und fast quantitativ wieder aus. — Es ist demnach die Behauptung, dass die Acetylgruppe die Stelle der Amidogruppe einnimmt, unzweifelhaft gestützt. — Schiff gibt von seiner Verbindung nur eine Kohlenstoffbestimmung an, in welcher er für den

prozentischen Gehalt an Kohlenstoff in derselben 40,0 % und 40,2 % als gefunden angiebt, während der Theorie nach 39,82 % Kohlenstoff in der Verbindung enthalten sind; und bei seiner Bestimmung 40,23 % gefunden wurden, also 0,41 % C. zu viel. — Weiter beschreibt Schiff bei der Reaction von Essigsäureanhydrid auf Pikraminsäure einen amorphen, in Ammoniak löslichen Körper, welcher in grösserem Maasse durch Kochen bei der Acetylirung entstehen soll, der jedoch durch Beimengung des von ihm beschriebenen Monacetylderivats verunreinigt und daraus kaum rein abzuscheiden wäre. Ich versuchte auch dies nochmals und erhielt schon eine aus dem Anhydrid in weissen Nadeln crystallisirende Substanz, die aus viel Alcohol in centimeter-langen, farblosen Nadeln erhalten wurde. Dieselbe lieferte folgende Analyse:

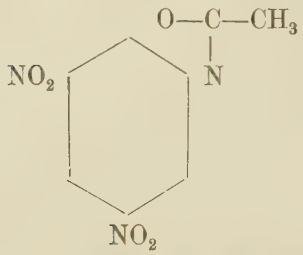
I. 0,1614 gr. Subst. lieferten 0,2565 gr. CO_2 = 43,34 % C. und 0,0392 H_2O = 2,69 % H.

II. 0,1503 gr. Subst. ergaben bei 14° C. und 751 mm. 24,5 cc. N = 19,24 %.

III. 0,2090 gr. Subst. ergaben bei 11° C. und 747 mm. 33,7 cc. N = 19,15 % N.

	berechnet:	gefunden:
C	= 43,05 %	43,34 %
H	= 2,24 %	2,69 %
N	= 18,83 %	II. 19,24 % III. 19,15 %

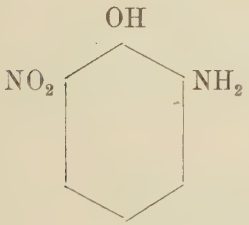
welche bezeugt, dass hier keine weitere Acetylirung, sondern eine Wasser - Entziehung durch das überschüssige Anhydrid veranlasst war und eine Anhydrobase entstanden ist.

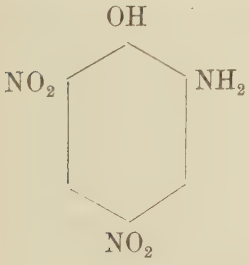


Die Substanz ist ebenfalls vollkommen von der von Schiff beschriebenen verschieden. Sie löst sich fast nicht in Ammoniak und es entstehen bei der Reaction fast keine Nebenprodukte, also Monacetylderivate. Das Produkt besitzt

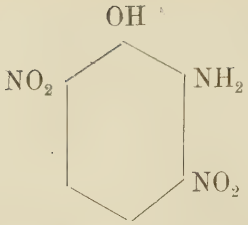
den Schmelzpunkt 186° C. und spaltet beim Erhitzen mit Schwefelsäure aber nicht durch Erhitzen mit Kalilauge die anhydrisirte Acetylgruppe ab. Die Schwefelsäure wirkt zuerst Wasser anlagernd und spaltet bei der Reaction die gebildete Acetylgruppe wieder ab.

Die Thatsache, dass bei dem Dinitroprodukt die beiden Nitrogruppen in Para- und Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe getreten sind, lässt keine Zweifel an der Stellung der Nitrogruppe des Mononitrosubstitutionsproduktes, also der nachgewiesenen Parastellung auftreten. Es hätte möglicherweise in dem Mononitroderivat die Nitrogruppe in Orthostellung zur Hydroxylgruppe treten können, demnach ein Orthonitro-o-Amidophenol entstehen müssen; dieser Fall wird jedoch durch das erhaltene Nitrophenol vom Schmelzpunkt 114° C. vollkommen widerlegt, da Orthonitrophenol mit Wasserdämpfen flüchtig gewesen wäre und einen Schmelzpunkt von 40° C. besitzt. Aus dem Ortho-Para-Dinitroamidophenol lässt sich ersehen, dass bei der Nitrirung die Amidogruppe vollständig ohne irgend welchen Einfluss auf die Stellung der beiden Nitrogruppen im Kern ist, dass dagegen die Hydroxylgruppe die Stellung bedingt, demnach Ortho- und Para-Stellung zu derselben.



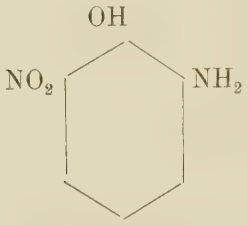


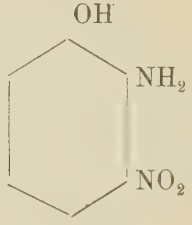
Wäre in diesem Falle die Amidogruppe allein von Einfluss auf die Stellung der Nitrogruppen gewesen, so hätten die



selben die unbesetzte Ortho- und Para-Stellung derselben belegen müssen; die beiden Nitrogruppen untereinander also in Meta-Stellung.

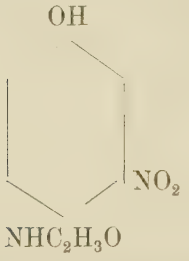
Es wäre darnach ein m-m-dinitro-o-amidophenol und im Mononitroderivat





eines oder beide der untereinander verschiedenen m-Nitro-o-amidophenole entstanden. Die beiden Verbindungen wären sodann durch Reduction zu den betreffenden Aminen und Nichtbildung oder Bildung von Azinen mit Diketonen zu karakterisiren gewesen.

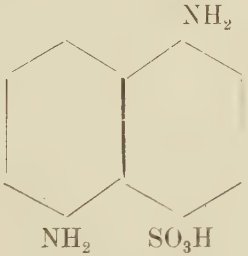
Umgekehrt in Bezug der stellungsbedingenden Gruppen ist der Fall beim Para-Amidophenol. In dieser Verbindung richtet sich die eintretende Nitrogruppe nicht nach der Hydroxylgruppe, sondern sie tritt der Regel gemäss in Ortho-



Stellung zur acetylirten Amidogruppe, da die Para-Stellung derselben schon durch die Hydroxylgruppe besetzt ist. Es hätte auch bei dieser Reaction die Nitrogruppe, von der Hydroxylgruppe beeinflusst, in Ortho-Stellung zu derselben treten können. Das erhaltene m-Nitrophenol aus dem Nitro-p-Amidophenol, sowie die Chinoxalinbildung des durch Reduction erhaltenen Diamins aus dem Nitro-p-Amidophenol bezeugen exact, dass die Nitrogruppe die Ortho-Stellung zur Amidogruppe einnimmt.

Einleitung.

Nach den Beobachtungen von R. Nietzki und J. Zubelen B. B. XXII. 451 tritt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf acetylirte Naphtionsäure die Nitrogruppe in die α-Stellung des anderen Kernes ein und es resultirt durch Reduction eine Naphtilendiamidosulfosäure nach folgender Constitution:

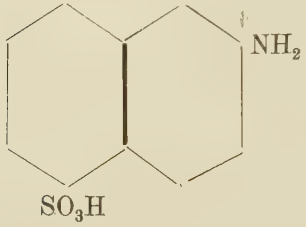


Nach O. Witt's Versuchen entstehen bei der Reduction der Azofarbstoffe der β-Naphtylaminsulfosäuren Diamine, welche die der Azogruppe entsprechende Amidogruppe zur alten in Ortho-Stellung haben. B. B. XXI. 3468. Als Ausgangsmaterial benutzte Witt die im Handel vorkommenden Azofarbstoffe der

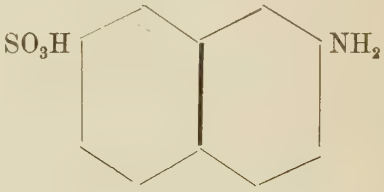
I. Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäuren. . pag. 3484.
II. Dahl'schen „ „ „ 3483.
III. β-Naphtylamindisulfosäure G. . . . . „ 3485.

Die genannten Sulfosäuren benutzte ich, um nach dem Verfahren von Nietzki und Zubelen durch Nitriren derselben zu beobachten, in welche Stellung bei diesen Säuren die Nitrogruppe tritt. Die Säuren werden alle in der Technik

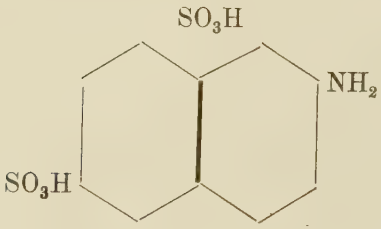
durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden β-Naphtolsulfosäuren oder durch directe Sulforirung des β-Naphtylamins gewonnen und besitzen nach den Angaben von O. Witt B. B. XXI. folgende Constitutionen:



Dahl.



Brönner.



G. Disulfos.

β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Dahl'sche und Brönner'sche Säure.

Die beiden Sulfosäuren wurden auf gleiche Weise mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid durch Erhitzen im Oelbad auf 130° C. acetylirt. Diese Masse wurde durch Zerschlagen des Kolbens in einer Schaale auf dem Wasserbade getrocknet. Die erhaltene Masse ward durch Digestion mit 5 Teilen conc. Schwefelsäure in Lösung gebracht und mit der berechneten Menge conc. rauchender Salpetersäure, welche in 3 Teilen Schwefelsäure gelöst unter Abkühlung auf 0— —5° C. durch allmähliges Zugeben der letzteren nitrirt. Nachdem die Masse noch eine halbe Stunde gestanden, wurde durch langsames Eintragen von Eisstückchen bis zu dem Punkt der Verdünnung geschritten, bei welchem die Flüssigkeit anfing den Nitrokörper auszuscheiden.

Der Körper schied sich nach dem Zeitraum von 1 Stunde in der Kältemischung als hellgelbe, crystallinische Masse aus. Er wurde darauf abgesaugt und mit wenig Wasser der grösste Rest der noch anhängenden Schwefelsäure ausgewaschen.

Die Dahl'sche Nitrosulfosäure unterschied sich von der Brönner'schen schon durch das Verhalten gegen Alcali-Carbonat.

Die Dahl'sche Nitrosäure bildete durch Auflösen in Wasser und durch Zersetzen einer conc. Lösung von Kaliumcarbonat ein in gelben Nadeln crystallisirendes Kalisalz, an welchem die Acetylgruppe unangegriffen die Amidogruppe besetzt, selbst mit reiner Kalilauge wurde die Acetylgruppe in der Kälte nicht abgespalten. Der Schmelzpunkt der Ver-

bindung liegt bei 210 ° und die Analyse erwies, dass eine Nitrogruppe in den Naphtalinkern eingetreten ist.

0,1349 gr. Subst. lieferten bei 15,3 ° C. und 753 mm. 9,6 cc. N = 8,14 % N.

0,1320 gr. Subst. ergaben 0,1994 gr. CO_2 = 41,06 % und 0,0381 gr. H_2O = 3,2 % H.

0,1503 gr. Subst. ergaben 0,0372 gr. K_2SO_4 = 11,09 % K.

berechnet:	gefunden:
C = 41,00 %	41,06 %
H = 2,86 %	3,2 %
N = 8,02 %	8,14 %
K = 11,2 %	11,09 %

Durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure, welche die acetylirte Nitrosulfosäure zuerst gelöst enthielt, wurde daraus die Acetylgruppe der Amidogruppe entfernt. Der unacetylirte Nitrokörper war in der verdünnten Säure in der Kälte so gut wie unlöslich. Es wurde durch Auflösen desselben in heissem Wasser und durch Zusatz einer heissen Lösung von Kalicarbonat das in roten Nadeln mit violettem Flächenschimmer crystallisirende Kalisalz desselben ausgefällt. Der freie Nitrokörper wurde mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure reducirt, nach dem Erkalten mit Salzsäure das Diamin ausgefällt, welches in weissen Nädelchen als salzsaures Salz crystallisirt. Die Analyse ergab

0,0980 gr. Subst. lieferten 0,1562 gr. CO_2 = 43,47 % C. und 0,0401 gr. H_2O = 4,54 % H.

0,2123 gr. Subst. ergaben 18,7 cc. N bei 23 ° C. und 740 mm. = 9,93 % N.

0,1020 gr. Subst. lieferten 0,0541 gr. Ag Cl. = 13,13 Cl.

berechnet:	gefunden:
C = 43,71 %	43,47 %
H = 4,00 %	4,54 %
N = 10,20 %	9,93 %
Cl = 12,91 %	13,13 %

Die Brönner'sche acetylirte Nitrosulfosäure spaltete bei Versuchen, das Kalisalz derselben zu erhalten, die Acetylgruppe und Ammoniak gleichzeitig ab, und verschmierte sich zu naphtolähnlichen Substanzen. Es wurde deshalb sofort die Acetylgruppe abgespalten, in welcher die freie Nitroamidosulfosäure in der Kälte unlöslich ist. Dieselbe crystallisirt aus Wasser in feinen fleischfarbigen Nadeln.

0,1092 gr. Subst. lieferten 0,1797 gr. CO_2 = 4487 % C. und 0,0313 gr. H_2O = 3,07 % H.

0,2380 gr. Subst. ergaben bei 18 ° C. und 743,2 mm. 22,5 cc. N = 10,89 % N.

0,0852 gr. Subst. ergaben 0,0746 gr. $BaSO_4$ = 12,01 % S.

	berechnet:	gefunden:
C	= 44,74 %	44,87 %
H	= 3,00 %	3,07 %
N	= 10,44 %	10,89 %
S	= 11,9 %	12,01 %

Das Kalisalz derselben wurde durch heisses Auflösen des Körpers in Kalicarbonatlösung und Erkaltenlassen derselben in roten Blättchen dargestellt. Die Kalibestimmung lieferte

0,1756 gr. Subst. ergaben 0,0499 gr. K_2SO_4 = 12,8 % K.

	berechnet:	gefunden:
K	= 12,45 %	12,8 %

Das Kalisalz geht mit Säuren wieder in die freie Amidonitrosulfosäure über. Durch Reduction mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure geht dieselbe in die Diamidonaphtalinsulfosäure über, welche sofort aus der saureren Lösung ausfiel. Durch Auflösen des erhaltenen Diamins in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure und Erkaltenlassen scheidet sich das salzsaure Diamin in weissen Nädelchen aus. Durch Auflösen mit essigsaurer Natronlösung und Erkaltenlassen crystallisirt das freie Diamin ohne Säure in weissen Nadeln, die sich an der Luft etwas bläuen. — Analyse des salzsauren Salzes mit einem Molecul HCl.

0,2131 gr. Subst. ergaben 0,3421 gr. CO_2 = 43,65 % C.
und 0,0865 gr. H_2O = 4,45 % H.

0,2124 gr. Subst. lieferten bei 23 ° C. und 740 mm. 18,7 cc. N = 9,93 % N.

0,1613 gr. Subst. ergaben 0,0850 gr. AgCl. = 13,03 % Cl.

	berechnet:	gefunden:
C	= 43,71 %	43,65 %
H	= 4,00 %	4,45 %
N	= 10,20 %	9,93 %
Cl	= 12,93 %	13,03 %

Versuche, die Stellung der eingetretenen Nitrogruppe im Naphtalinkern zu ermitteln, blieben bei beiden Säuren ohne Erfolg, da eine Azinbildung mit Diketone sowohl wie Versuche, die meta-Farbstoffe durch teilweises Diazotiren der Substanz herzustellen, fehlgeschlagen. Die von Witt durch Reduction der Azofarbstoffe der Brönner'schen und Dahl'schen Säure mit Diazobenzol erhaltenen Diamidonaphtalinsulfosäuren liefern beide mit Diketonen die betreffenden Azine. Durch diese Reactionen wurde die Orthostellung der beiden Amidogruppen in diesen Verbindungen nachgewiesen. Die Diamine, welche durch Nitriren der Dahl'schen und Brönner'schen Säure und Reduction derselben entstehen, sind demnach von denjenigen von Witt erhaltenen in der Constitution verschieden, was die vorher angeführten Versuche bezeugen. Um die Stellung der eingetretenen Nitrogruppe bei der Brönner'schen Säure im Kern festzustellen und zwar auf andere Weise wie durch den Vergleich mit den von Witt hergestellten Diaminen, versuchte ich den Nitrokörper der Brönner'schen Säure der Diazoreaction und das Verkochen der entstandenen Diazoverbindung mit Alcohol in die betreffenden Nitronaphtalinsulfosäure überzuführen.

Diese Reaction wurde auf folgende Weise ausgeführt: Das Kalisalz der Nitroamidosulfosäure wurde im Wasser gelöst und mit H_2SO_4 die ungebundene Nitroamidosulfosäure in fein zertheiltem Zustand ausgefällt; hierauf durch Zugeben der berechneten Menge Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst,

die Diazoverbindung herzustellen versucht. Die Substanz blieb sich auf Zusatz des Nitrits vollständig dem Aussehen nach gleich und es war nicht genau zu ermitteln, ob eine Diazotirung eingetreten war. Die scheinbar diazetirte, in der Schwefelsäure suspendirte Substanz, wurde mit viel Alcohol verkocht. Es entstand nach einigem Kochen eine klare rotgefärbte Lösung der Substanz, wovon der Alcohol durch Abdestilliren entfernt wurde. Die Schwefelsäure mit $BaCO_3$ ausgefällt und das in Lösung gegangene Barytsalz von dem unlöslichen $BaSO_4$ abfiltrirt. Die dunkelrote Lösung des Barytsalzes wurde concentrirt, wobei sich ein roter, umcrystallisirter Körper ausschied, dessen Verhalten gegen kohlensaure Alkalien nicht mit demjenigen der Nitronaphtalinsulfosäure übereinstimmte. Die freie Nitronaphtalinsulfosäure war ebenfalls durch Säuren nicht aus dem vermeintlichen Barytsalz erhältlich, demnach bei dieser Reaction eine vollständig undefinirbare Substanz entstanden. Ich schloss aus dem Verhalten dieser einen Säure, dass ebenfalls die Diazoreaction den beiden anderen Nitroamidosulfosäuren zwecklos sei.

β-Naphtylamindisulfosäure G.

Das Acetyliren und Nitriren dieser Säure wurde auf gleiche Weise wie das der Monosulfosäuren vorgenommen. Er wurde ebenfalls durch Zusatz von Eisstückchen aus der schwefelsauren Lösung in der Kälte abgeschieden und abgesaugt. Der Nitrokörper wurde dann in Wasser gelöst und mit Kalicarbonat das Kalisalz ausgefällt. Derselbe crystallisirt mit Wasser in schwefelgelben Nadeln, welche bei 100° C. ihre Crystallwasser verlieren und hellgelber werden.

0,1096 gr. Subst. lieferten 0,1228 gr. CO_2 = 30,56 % C.
und 0,0233 gr. H_2O = 2,24 % H.

0,1340 gr. Subst. ergaben 7,9 cc. N bei 24 ° C. und 753 mm. = 5,95 % N.

0,1332 gr. Subst. ergaben 0,500 K_2SO_4 = 16,82 % K.

berechnet:	gefunden:
C = 30,9 %	30,56 %
H = 1,72 %	2,24 %
N = 6,00 %	5,95 %
K = 16,73 %	16,82 %

Der Körper spaltet schon bei längerem Stehen an der Luft mit Schwefelsäure die Acetylgruppe ab, sowie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die freie Nitroamidodisulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet auf Zusatz von Kalicarbonat ein in dunkelgelben Nadeln crystallisirendes Kalisalz mit $1^1/_2$ Molecülen Crystallwasser, das ebenfalls bei 100 ° C. dasselbe verliert und rotgelbe Farbe annimmt. Analyse ergab eine Nitroamidodisulfosäure.

0,1192 gr. Subst. lieferten 0,1219 gr. CO_2 = 27,88 % C. und 0,0226 gr. H_2O = 2,04 % H.

0,1876 gr. ergaben bei 22 ° C. und 747,5 mm. 11,1 cc. N. = 6,78 % N.

0,2320 gr. Subst. lieferten 0,2443 $BaSO_4$ = 14,74 % S.

0,1320 gr. Subst. ergaben 0,0541 gr. K_2SO_4 = 18,41 % K.

berechnet:	gefunden:
C = 28,03 %	27,88 %
H = 1,41 %	2,04 %
N = 6,62 %	6,78 %
S = 15,02 %	14,74 %
K = 18,40 %	18,41 %

Durch Reduction des Kalisalzes erhält man wie bei den Monosulfosäuren ein in Salzsäure unlösliches Diamin, welches durch Auflösen in heissem Wasser und Stehenlassen gereinigt wurde. — Analyse bestätigt das Diamin

0,1189 gr. Subst. lieferten bei 22 ° C. und 754,2 mm. 8,9 cc. N = 8,71 % N.

0,1316 gr. Subst. ergaben 0,1755 gr. CO_2 = 36,36 % C. und 0,0445 gr. H_2O = 3,7 % H.

	berechnet:	gefunden:
N =	8,5 %	8,71 %
C =	36,4 %	36,36 %
H =	3,03 %	3,7 %

Die Stellung der eingetretenen Nitrogruppe in dieser Verbindung konnte durch die übliche Reaction ebenso wenig wie diejenige der Monosulfosäure ermittelt werden. Dasjenige von Witt hergestellte Diamin aus dem Azofarbstoffe lieferte wie diejenigen monosulfosauren Azine, womit die Ortho-Stellung der Amidogruppen im Kern festgestellt war. Das durch Nitriren und Reduciren erhaltene Diamin lieferte dieselbe nicht und besitzt daher andere Stellung.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Durch Nitriren von Diacetyl-p-Amidophenol wurde ein Mononitroderivat erhalten, welches als m-Nitrodiacetyl-p-Amidophenol zu bezeichnen ist.

II. Verdünnte Kalilauge spaltet die Acetylgruppe von der Hydroxylgruppe ab und man erhält ein Monacetyl-m-Nitro-p-amidophenol.

III. Ein Verseifen mit Schwefelsäure führt zu m-Nitro-p-Amidophenol.

IV. Durch Diacetiren und Verkochen des Diazokörpers mit Alcohol resultirte zum Nachweis der Stellung der Nitrogruppe m-Nitrophenol.

V. Ein Reduciren des Nitro-p-Amidophenols führte zum m-p-Diamidophenol.

VI. Diacetyl lieferte aus dem Diamin ein Dimethyloxychinoxalin.

Durch Nitriren von Diacetyl-o-Amidophenol entstehen:

I. Diacetyl-p-Nitro-o-Amidophenol.

II. Monacetyl-p-o-dinitro-o-Amidophenol.

III. Verdünnte Kalilauge spaltet aus dem Diacetylmononitro-o-Amidophenol die Acetylgruppe von der Hydroxylgruppe ab und liefert Monacetyl-p-nitro-o-Amidophenol.

IV. Schwefelsäure spaltet beide Acetylgruppen der Verbindung ab und man erhält p-Nitro-o-Amidophenol.

V. Durch Diazetiren in salzsaurer Lösung erhält man daraus eine in roten Nadeln crystallisirende Diazoverbindung.

VI. Durch Verkochen derselben mit Alcohol erhält man p-Nitrophenol.

VII. Monacetyldinitro - o - Amidophenol spaltet mit Schwefelsäure die Acetylgruppe ab und das erhaltene Dinitro-amidophenol wurde als Pikraminsäure erkannt.

VIII. Dieselbe liefert durch Diazetirung eine aus Wasser in gelben Nadeln crystallisirende Diazoverbindung, welche durch Verkochen mit Alcohol

IX. das o-p-Dinitrophenol vom Schmelzpunkt 114° C. ergiebt.

X. Durch längeres Kochen der Monacetylpikraminsäure oder der Pikraminsäure selbst mit Essigsäureanhydrid entsteht Aethenylpikraminsäure, welche durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure die Aethenylgruppe wieder abspaltet.

Zusammenstellung der Resultate

der

β-Naphtylaminsulfosäuren.

I. Durch Einwirkung von conc. rauchender Salpetersäure auf das in Schwefelsäure gelöste Acetylprodukt der Dahl'schen β-Naphtylaminsulfosäure wurde ein noch acetylirter Nitrokörper gewonnen.

II. Mit Kalilauge wurde hieraus das Kalisalz dargestellt.

III. Schwefelsäure spaltet bei dem erwähnten acetylirten Nitrokörper die Acetylgruppe ab, und man erhält eine Nitro-β-Naphtylaminsulfosäure, welche mit Alkali rote Salze bildet.

IV. Durch Reduction mit Zinnchlorür erhält man daraus das betreffende Diamin, dessen Constitution nicht festgestellt werden konnte.

V. Die Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure liefert, mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, den gleichen Nitrokörper wie die Dahl'sche Säure; doch konnte hierbei nur der von der Acetylgruppe befreite Nitrokörper erhalten werden.

VI. Der Nitrokörper liefert gleichfalls mit Alkalien Salze, aus denen durch Säuren die freie Nitrosäure wieder erhalten wird.

VII. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt liefert auch diese Nitro-β-Naphtylaminsulfosäure das entsprechende Diamin, dessen Constitution ebenfalls noch nicht ermittelt werden konnte.

VIII. Die acetylirte β-Naphtylamindisulfosäure G. wurde durch Einwirkung von Salpetersäure in der schwefelsauren Auflösung gleichfalls in einen Nitrokörper übergeführt, von welchem das die Acetylgruppe enthaltende Kalisalz gewonnen wurde.

IX. Schwefelsäure spaltet gleichfalls die Acetylgruppe ab, und man erhält mit Alkali ein rotgelbes Kalisalz.

X. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt entsteht hieraus die dem Nitrokörper entsprechende Diamidodisulfosäure. Die Constitution konnte auch hierbei durch die üblichen Reactionen auf Diamine nicht ermittelt werden.